

Verfahren zur Herstellung von fälschungssicheren Identifikationsmerkmalen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung fälschungssicherer Identifikationsmerkmale, die einen Farbkippeffekt, bewirkt durch metallische Cluster, die über eine definierte transparente Schicht von einer Spiegelschicht getrennt sind, aufweisen.

Aus WO 02/18155 ist ein Verfahren zur fälschungssicheren Markierung von Gegenständen bekannt, wobei der Gegenstand mit einer Markierung bestehend aus einer elektromagnetische Wellen reflektierenden ersten Schicht auf die eine für elektromagnetische Wellen durchlässige inerte Schicht mit einer definierten Dicke aufgebracht wird, worauf auf diese inerte Schicht eine aus metallischen Clustern gebildete dritte Schicht folgt, versehen wird.

Aufgabe der Erfindung ist es ein Verfahren zur Herstellung von fälschungssicheren Identifikationsmerkmalen auf flexiblen Materialien bereitzustellen, wobei die Fälschungssicherheit durch eine sichtbare Farbänderung unter verschiedenen Betrachtungswinkeln (Kippeffekt), die auch maschinenlesbar sein soll, gegeben ist. Im maschinell ausgelesenen Spektrum soll das Herstellungsverfahren eindeutig codiert werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von fälschungssicheren Identifikationsmerkmalen bestehend aus jeweils mindestens einer elektromagnetische Wellen reflektierenden Schicht, einer Abstandsschicht und einer Schicht gebildet von metallischen Clustern, wobei auf ein Trägersubstrat eine partielle oder vollflächige elektromagnetische Wellen reflektierende Schicht und anschließend eine oder mehrere partielle und/oder vollflächige polymere Schichten definierter Dicke aufgebracht werden, worauf auf die Abstandsschicht eine Schicht gebildet aus metallischen Clustern, die mittels eines vakuumtechnischen Verfahrens oder aus lösungsmittelbasierten Systemen hergestellt wird, aufgebracht wird.

Als Trägersubstrat kommen vorzugsweise flexible Kunststofffolien, beispielsweise aus PI, PP, MOPP, PE, PPS, PEEK, PEK, PEI, PSU, PAEK, LCP, PEN, PBT, PET, PA, PC, COC, POM, ABS, PVC in Frage. Die Trägerfolien weisen vorzugsweise eine Dicke von 5 - 700 μm , bevorzugt 8 - 200 μm , besonders bevorzugt 12 - 50 μm auf.

Ferner können als Trägersubstrat auch Metallfolien, beispielsweise Al-, Cu-, Sn-, Ni-, Fe- oder Edelstahlfolien mit einer Dicke von 5 - 200 μm , vorzugsweise 10 bis 80 μm , besonders bevorzugt 20 - 50 μm dienen. Die Folien können auch oberflächenbehandelt, beschichtet oder kaschiert, beispielsweise mit Kunststoffen, oder lackiert sein.

Ferner können als Trägersubstrate auch zellstofffreies oder zellstoffhaltiges Papier, thermoaktivierbares Papier oder Verbunde mit Papier, beispielsweise Verbunde mit Kunststoffen mit einem Flächengewicht von 20 - 500 g/m^2 , vorzugsweise 40 - 200 g/m^2 , verwendet werden.

Auf das Trägersubstrat wird eine elektromagnetische Wellen reflektierende Schicht aufgebracht. Diese Schicht kann vorzugsweise aus Metallen, wie beispielsweise Aluminium, Gold, Chrom, Silber, Kupfer, Zinn, Platin, Nickel und deren Legierungen, beispielsweise Nickel/Chrom, Kupfer/Aluminium und dergleichen bestehen.

Die elektromagnetische Wellen reflektierende Schicht kann vollflächig oder partiell durch bekannte Verfahren, wie Sprühen, Bedampfen, Sputtern, Drucken (Tief-, Flexo-, Sieb-, Digitaldruck), Lackieren, Walzenauftragsverfahren und dergleichen aufgebracht werden.

Zur partiellen Aufbringung eignet sich besonders ein Verfahren unter Verwendung eines löslichen Farbauftrags zur Herstellung der partiellen Metallisierung. Dabei wird in einem ersten Schritt auf dem Trägersubstrat ein in einem Lösungsmittel löslicher Farbauftrag aufgebracht, in einem zweiten Schritt

diese Schicht gegebenenfalls mittels eines Inline-Plasma-, Corona- oder Flammprozesses behandelt und in einem dritten Schritt eine Schicht des zu strukturierenden Metalls bzw. der Metalllegierung aufgebracht, worauf in einem vierten Schritt der Farbauftrag mittels eines Lösungsmittels, gegebenenfalls kombiniert mit einer mechanischen Einwirkung, entfernt wird.

Der lösliche Farbauftrag kann vollflächig oder partiell erfolgen, die Aufbringung des Metalls bzw. der Metalllegierung erfolgt vollflächig oder partiell.

Die Aufbringung des Farbauftrags kann durch ein beliebiges Verfahren, beispielsweise durch Tiefdruck, Flexodruck, Siebdruck, Digitaldruck und dergleichen erfolgen. Die verwendete Farbe bzw. der verwendete Lack ist in einem Lösungsmittel, vorzugsweise in Wasser löslich, es kann jedoch auch eine in jedem beliebigen Lösungsmittel, beispielsweise in Alkohol, Estern und dergleichen lösliche Farbe verwendet werden. Die Farbe bzw. der Lack können übliche Zusammensetzungen auf Basis von natürlichen oder künstlichen Makromolekülen sein. Die lösliche Farbe kann pigmentiert oder nicht pigmentiert sein. Als Pigmente können alle bekannten Pigmente verwendet werden. Besonders geeignet sind TiO_2 , ZnS , Kaolin und dergleichen.

Anschließend wird das bedruckte Trägersubstrat gegebenenfalls mittels eines Inline-Plasma- (Niederdruck- oder Atmosphärenplasma-), Corona- oder Flammprozesses behandelt. Durch energiereiches Plasma, beispielsweise Ar- oder Ar/O_2 -Plasma wird die Oberfläche von Tonungsresten der Druckfarben gereinigt.

Gleichzeitig wird die Oberfläche aktiviert. Dabei werden endständige polare Gruppen an der Oberfläche erzeugt. Dadurch wird die Haftung von Metallen und dergleichen an der Oberfläche verbessert.

Gegebenenfalls kann gleichzeitig mit der Anwendung der Plasma- bzw. Corona- oder Flammbehandlung oder im Anschluss daran, eine dünne Metall- oder Metalloxidschicht als Haftvermittler, beispielsweise durch Sputtern oder

Aufdampfen aufgebracht werden. Besonders geeignet sind dabei Cr, Al, Ag, Ti, Cu, TiO₂, Si-Oxide oder Chromoxide. Diese Haftvermittlerschicht weist im allgemeinen eine Dicke von 0,1 nm – 5nm, vorzugsweise 0,2 nm – 2nm, besonders bevorzugt 0,2 nm bis 1 nm auf.

Dadurch wird die Haftung der partiell oder vollflächig aufgetragenen elektromagnetischen Wellen reflektierenden Metall- bzw. Metalllegierungsschicht weiter verbessert.

Eine partielle, elektromagnetische Wellen reflektierende Schicht kann aber auch durch ein übliches bekanntes Ätzverfahren hergestellt werden.

Die Dicke der elektromagnetischen Wellen reflektierenden Schicht beträgt vorzugsweise etwa 10 – 50 nm, wobei aber auch höhere bzw. geringere Schichtdicken möglich sind.

Werden Metallfolien als Trägersubstrat verwendet, so kann das Trägersubstrat selbst bereits die elektromagnetischen Wellen reflektierende Schicht bilden.

Vorzugsweise beträgt die Reflexion dieser Schicht für elektromagnetische Wellen, insbesondere in Abhängigkeit von der Dicke der Schicht bzw. der verwendeten Metallfolie 10 – 100%.

Die darauf folgende polymere Schicht bzw. die polymeren Schichten können ebenfalls vollflächig oder partiell aufgebracht werden.

Die polymeren Schichten bestehen beispielsweise aus Farb- oder Lacksystemen auf Basis von Nitrocellulose, Epoxy-, Polyester-, Kolophonium-, Acrylat-, Alkyd-, Melamin-, PVA-, PVC-, Isocyanat- oder Urethansystemen.

Diese polymere Schicht dient im wesentlichen als transparente Abstandsschicht, kann aber je nach Zusammensetzung in einem bestimmten Spektralbereich absorbierend sein. Gegebenenfalls kann diese absorbierende Eigenschaft auch durch Beimengung eines geeigneten Chromophors verstärkt

werden. Durch die Auswahl verschiedener Chromophore kann ein geeigneter Spektralbereich ausgewählt werden. Dadurch kann neben dem Kippeffekt auch die polymere Schicht zusätzlich maschinenlesbar gestaltet werden. So kann beispielsweise im blauen Spektralbereich (im Bereich von etwa 400 nm) ein gelber AZO-Farbstoff, beispielsweise Anilide; Rodural, Eosin, eingesetzt werden. Der Farbstoff verändert darüber hinaus das Spektrum der Markierung in charakteristischer Weise.

Diese polymere Schicht kann, in Abhängigkeit von der Qualität der Adhäsion auf der Trägerbahn bzw. einer gegebenenfalls darunter liegenden Schicht Entzuchtungseffekte zeigen, was zu einer charakteristischen, makroskopischen lateralen Strukturierung führt.

Diese Strukturierung lässt sich beispielsweise durch Modifikation der Oberflächenenergie der Schichten, beispielsweise durch Plasmabehandlung, Coronabehandlung, Elektronen-, Ionenstrahlbehandlung oder durch Lasermodifikation gezielt verändern.

Ferner ist es möglich eine Haftvermittlerschicht mit bereichsweise unterschiedlicher Oberflächenenergie aufzubringen.

Die polymere Schicht weist eine definierte Dicke, vorzugsweise 10 nm bis 3 μm , besonders bevorzugt 100 – 1000 nm auf. Werden mehrere polymere Schichten aufgebracht, können diese jeweils unterschiedliche Dicken aufweisen.

Die polymere Schicht kann durch ein beliebiges Beschichtungsverfahren wie beispielsweise durch Aufstreichen, Lackieren, Gießen, Sprühen, Drucken (Siebdruck-, Tiefdruck- Flexodruck, oder Digitaldruckverfahren) oder Walzenauftragsverfahren aufgebracht werden.

Vorzugsweise wird die polymere Schicht in einem Verfahren aufgebracht, das die Aufbringung sehr homogener Schichtdicken über große Flächen erlaubt. Eine homogene Schichtdicke ist deshalb erforderlich um im fertigen Produkt

eine gleichmäßige Farberscheinung zu gewährleisten. Vorzugsweise betragen die Toleranzen nicht mehr als $\pm 5\%$, vorzugsweise $\leq \pm 2\%$.

Besonders geeignet ist dabei ein Druckverfahren, wobei die Farbe oder der Lack aus einer temperaturgeregelten Lackwanne über einen Tauchzylinder und eine Übertragswalze auf den Druckzylinder aufgebracht wird, wobei im wesentlichen nur die Vertiefungen des Druckzylinders mit der Farbe oder dem Lack gefüllt werden. Mittels einer Rakel wird überschüssige Farbe oder Lack abgestreift und gegebenenfalls mittels einer Blasleiste weiter abgetrocknet.

Auf die polymere Schicht wird anschließend eine Schicht gebildet aus metallischen Clustern aufgebracht. Die metallischen Cluster können beispielsweise aus Aluminium, Gold, Palladium, Platin, Chrom, Silber, Kupfer, Nickel und dergleichen oder deren Legierungen, wie beispielsweise Au/Pd oder Cr/Ni bestehen.

Diese Clusterschicht kann durch Sputtern (beispielsweise Ionenstrahl oder Magnetron) oder Verdampfen (Elektronenstrahl) aus einer Lösung oder durch Adsorption aufgebracht werden.

Bei der Herstellung der Clusterschicht in Vakuumprozessen kann vorteilhafterweise das Wachstum der Cluster und damit deren Form sowie die optischen Eigenschaften durch Einstellung der Oberflächenenergie oder der Rauigkeit der darunterliegenden Schicht beeinflusst werden. Dies verändert in charakteristischer Weise die Spektren. Dies kann beispielsweise durch thermische Behandlung im Beschichtungsprozess oder durch Vorheizen des Substrats erfolgen.

So kann zum Beispiel die Form und damit auch die optischen Eigenschaften der Cluster durch Einstellung der Oberflächenenergie bzw. des Kondensationskoeffizienten des Metalls auf der darunterliegenden Schicht beeinflusst werden.

Diese Parameter können beispielsweise durch Behandlung der Oberfläche mit oxidierenden Flüssigkeiten, beispielsweise mit Na-Hypochlorit oder in einem PVD oder CVD-Prozess erfolgen.

Die Clusterschicht kann vorzugsweise mittels Sputtern aufgebracht werden. Dabei werden die Eigenschaften der Schicht, insbesondere die Dichte und die Struktur, vor allem durch die Leistungsdichte, die verwendete Gasmenge und deren Zusammensetzung, die Temperatur des Substrats und die Bahngeschwindigkeit eingestellt.

Beim Aufbringen aus der Lösung mittels nasschemischer Verfahren werden in einem ersten Schritt die Cluster in Lösung hergestellt, anschließend die Cluster derivatisiert, aufkonzentriert und direkt auf die polymere Oberfläche aufgebracht.

Zur Aufbringung mittels drucktechnischer Verfahren werden nach dem Aufkonzentrieren der Cluster geringe Mengen eines inerten Polymers, beispielsweise PVA, Polymethylmethacrylat, Nitrocellulose-, Polyester- oder Urethansysteme zugemischt. Die Mischung kann dann anschließend mittels eines Druckverfahrens, beispielsweise Sieb-, Flexo- oder vorzugsweise Tiefdruckverfahren auf die polymere Schicht aufgebracht werden.

Die Dicke der Clusterschicht beträgt vorzugsweise 2 – 20 nm, besonders bevorzugt 3 – 10 nm.

Zusätzlich kann darüber eine Schutzschicht mit vakuumtechnischen oder drucktechnischen Verfahren aufgebracht werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Polymerschicht durch Modifikation der Oberflächenenergie gezielt strukturiert.

Die Strukturen erscheinen dann durch die anschließend aufgebrachte Clusterschicht aufgrund des Farbeffekts sehr kontrastreich, wodurch sie für das Auge leicht erkennbar sind. Daher wird durch eine solche Strukturierung ein zusätzliches fälschungssicheres Merkmal erzeugt.

Ferner kann diese Strukturierung durch Fingerprint-Algorithmen in eineindeutige Codes verwandelt werden, die dann maschinell auslesbar sind.

Dadurch kann eine Strukturierung einem definierten Zahlenwert zugeordnet werden, wobei Markierungen mit gleichen Herstellparametern, d.h. mit gleichem Farbeffekt, individualisierbar werden.

Zur Anwendung insbesondere als Sicherheitsmerkmal können die einzelnen Schichtkombinationen auch auf getrennten Substraten aufgebracht werden.

So kann beispielsweise die elektromagnetische Wellen reflektierende Schicht und die polymere Abstandsschicht auf einem ersten Substrat aufgebracht sein, das beispielsweise auf ein Wertdokument aufgebracht oder in dieses Wertdokument eingebracht sein kann. Auf ein weiteres Substrat kann dann die Clusterschicht aufgebracht sein, die gegebenenfalls mit einer Klebeschicht versehen ist. Durch Zusammenfügen der beiden beschichteten Substrate erscheint dann nach dem Schlüssel/Schloss-Prinzip der charakteristische Farbeffekt.

Das Trägersubstrat kann auch bereits eine oder mehrere funktionelle und/oder dekorative Schichten aufweisen.

Als solche Farb- bzw. Lackschichten können jeweils verschiedenste Zusammensetzungen verwendet werden. Die Zusammensetzung der einzelnen Schichten kann insbesondere nach deren Aufgabe variieren, je nach dem ob die einzelnen Schichten ausschließlich Dekorationszwecken dienen oder eine funktionelle Schicht sein sollen oder ob die Schicht sowohl eine Dekorations- als auch eine funktionelle Schicht sein soll.

Die zu druckenden Schichten können pigmentiert oder nicht pigmentiert sein. Als Pigmente können alle bekannten Pigmente, wie beispielsweise Titandioxid, Zinksulfid, Kaolin, ATO, FTO, ITO, Aluminium, Chrom- und Siliciumoxide als auch farbige Pigmente verwendet werden. Dabei sind lösungsmittelhaltige Lacksysteme als auch Systeme ohne Lösungsmittel verwendbar. Als Bindemittel kommen verschiedene natürliche oder synthetische Bindemittel in Frage.

Die funktionellen Schichten können beispielsweise bestimmte elektrische, magnetische, spezielle chemische, physikalische und auch optische Eigenschaften aufweisen.

Zur Einstellung elektrischer Eigenschaften, beispielsweise Leitfähigkeit können beispielsweise Graphit, Ruß, leitfähige organische oder anorganische Polymere. Metallpigmente (beispielsweise Kupfer, Aluminium, Silber, Gold, Eisen, Chrom Blei und dergleichen), Metalllegierungen wie Kupfer-Zink oder Kupfer- Aluminium oder deren Sulfide oder Oxide, oder auch amorphe oder kristalline keramische Pigmente wie ITO und dergleichen zugegeben werden. Weiters können auch dotierte oder nicht dotierte Halbleiter wie beispielsweise Silicium, Germanium oder Ionenleiter wie amorphe oder kristalline Metalloxide oder Metallsulfide als Zusatz verwendet werden. Ferner können zur Einstellung der elektrischen Eigenschaften der Schicht polare oder teilweise polare Verbindungen, wie Tenside oder unpolare Verbindungen wie Silikonadditive oder hygroskopische oder nicht hygroskopische Salze verwendet oder zugesetzt werden.

Zur Einstellung der magnetischen Eigenschaften können paramagnetische, diamagnetische und auch ferromagnetische Stoffe, wie Eisen, Nickel und Cobalt oder deren Verbindungen oder Salze (beispielsweise Oxide oder Sulfide) verwendet werden.

Die optischen Eigenschaften der Schicht lassen sich durch sichtbare Farbstoffe bzw. Pigmente, lumineszierende Farbstoffe bzw. Pigmente, die im sichtbaren, im UV-Bereich oder im IR-Bereich fluoreszieren bzw. phosphoreszieren, Effektpigmente, wie Flüssigkristalle, Perlglanz, Bronzen und/oder wärmeempfindliche Farben bzw. Pigmente beeinflussen. Diese sind in allen möglichen Kombinationen einsetzbar. Zusätzlich können auch phosphoreszierende Pigmente allein oder in Kombination mit anderen Farbstoffen und/oder Pigmenten eingesetzt werden.

Es können auch verschiedene Eigenschaften durch Zufügen verschiedener oben genannter Zusätze kombiniert werden. So ist es möglich angefärbte und/oder leitfähige Magnetpigmente zu verwenden. Dabei sind alle genannten leitfähigen Zusätze verwendbar.

Speziell zum Anfärben von Magnetpigmenten lassen sich alle bekannten löslichen und nicht löslichen Farbstoffe bzw. Pigmente verwenden. So kann beispielsweise eine braune Magnetfarbe durch Zugabe von Metallen in ihrem Farbton metallisch, z.B. silbrig eingestellt werden.

Ferner können beispielsweise Isolatorschichten aufgebracht werden. Als Isolatoren sind beispielsweise organische Substanzen und deren Derivate und Verbindungen, beispielsweise Farb- und Lacksysteme, z.B. Epoxy-, Polyester-, Kolophonium-, Acrylat-, Alkyd-, Melamin-, PVA-, PVC-, Isocyanat-, Urethansysteme, die strahlungshärtend sein können, beispielsweise durch Wärme- oder UV-Strahlung, geeignet.

Diese Schichten können durch bekannte Verfahren, beispielsweise durch Bedampfen, Sputtern, Drucken (beispielsweise Tief-, Flexo-, Sieb-, Digitaldruck und dergleichen), Sprühen, Galvanisieren, Walzenauftragsverfahren und dergleichen aufgebracht werden. Die Dicke der funktionellen Schicht beträgt 0,001 bis 50 μm , vorzugsweise 0,1 bis 20 μm .

Durch ein- oder mehrmalige Wiederholung eines oder mehrerer beschriebener Verfahrensschritte können Multilayer-Aufbauten hergestellt werden, die in den übereinander aufgetragenen Schichten unterschiedliche Eigenschaften aufweisen. Es ist dabei möglich durch Kombination von verschiedenen Eigenschaften der einzelnen Schichten, beispielsweise Schichten mit unterschiedlicher Leitfähigkeit, Magnetisierbarkeit, optischen Eigenschaften, Absorptionsverhalten und dergleichen, Aufbauten zum Beispiel für Sicherheitselemente mit mehreren präzisen Echtheitsmerkmalen herzustellen.

Die Schichten können jeweils vollflächig oder partiell bereits auf dem Substrat vorhanden sein, bzw. aufgebracht werden.

Dabei können die Verfahrensschritte beliebig oft wiederholt werden, wobei beispielsweise bei vollflächiger Aufbringung einer funktionellen Schicht der Farbauftrag gegebenenfalls entfallen kann.

Es können aber auch beispielsweise in bekannten Direktmetallisierungsverfahren oder in Metallisierungsverfahren mit Ätzen partielle Metallschichten bzw. in bekannten Mehrfarben-Druckverfahren weitere Schichten aufgebracht werden.

Gegebenenfalls kann die so hergestellte beschichtete Folie auch noch durch eine Schutzlackschicht geschützt werden oder beispielsweise durch Kaschieren oder dergleichen weiterveredelt werden.

Gegebenenfalls kann das Produkt mit einem siegelfähigen Kleber, beispielsweise einem Heiß- oder Kaltsiegelkleber auf das entsprechende Trägermaterial appliziert werden, oder beispielsweise bei der Papierherstellung für Sicherheitspapiere durch übliche Verfahren in das Papier eingebettet werden.

Diese Siegelkleber können mit sichtbaren oder im UV-Licht sichtbaren, fluoreszierenden, phosphoreszierenden oder Laser- und IR-Strahlung absorbierenden Merkmalen zur Erhöhung der Fälschungssicherheit ausgestattet sein. Diese Merkmale können auch in Form von Mustern oder Zeichen vorhanden sein oder farbliche Effekte zeigen, wobei im Prinzip beliebig viele Farben, vorzugsweise 1 bis 10 Farben oder Farbmischungen, möglich sind.

Das Trägersubstrat kann bei einseitiger Beschichtung nach der Anwendung entfernt werden oder am Produkt verbleiben. Dabei kann die Trägerfolie gegebenenfalls auf der nicht beschichteten Seite besonders ausgerüstet werden, beispielsweise kratzfest, antistatisch und dergleichen. Gleiches gilt für eine etwaige Lackschicht auf dem Trägersubstrat.

Ferner kann der Schichtaufbau transferierbar oder nicht transferierbar eingestellt werden, gegebenenfalls mit einer Transferlackschicht, die gegebenenfalls eine Diffraktionsstruktur, beispielsweise eine Hologrammstruktur aufweisen kann, versehen sein.

Der erfindungsgemäße Aufbau kann auch invers auf dem Trägermaterial aufgebracht werden, wobei auf ein Trägersubstrat eine Schicht gebildet aus metallischen Clustern, die mittels eines vakuumtechnischen Verfahrens oder aus lösungsmittelbasierten Systemen hergestellt wird und anschließend eine oder mehrere partielle und/oder vollflächige polymere Schichten definierter Dicke aufgebracht werden und darauf eine partielle oder vollflächige elektromagnetische Wellen reflektierende Schicht auf die Abstandschicht, aufgebracht wird.

In den Fig. 1 – 6 sind Beispiele für erfindungsgemäße Sicherheitsmerkmale dargestellt.

Darin bedeuten 1 das Trägersubstrat, 2 die elektromagnetische Wellen reflektierende erste Schicht, 3 die transparente Schicht, 4 die aus metallischen

Clustern aufgebaute Schicht, 5 ein optisch transparentes Substrat, 6 eine Klebe- bzw. Laminierschicht.

Fig. 1 zeigt eine schematische Querschnittsansicht einer ersten ständig sichtbaren Markierung auf einem Trägersubstrat,

Fig. 2 eine schematische Querschnittsansicht einer nicht ständig sichtbaren ersten Markierung auf einem Trägersubstrat sowie einem zum Nachweis bzw. zur Sichtbarmachung geeigneten zweiten Trägersubstrat,

Fig. 3 eine schematische Querschnittsansicht einer ständig sichtbaren ersten laminier- oder klebbaren Markierung,

Fig. 4 eine schematische Querschnittsansicht einer weiteren ständig sichtbaren zweiten laminier- oder klebbaren Markierung.

Fig. 5 eine schematische Querschnittsansicht einer nicht ständig sichtbaren ersten laminier- oder klebbaren Markierung sowie einem zum Nachweis bzw. zur Sichtbarmachung geeigneten zweiten Trägersubstrat.

Fig. 6 ein im large-scale kontinuierlich beschichtetes fälschungssicher markiertes Trägersubstrat, welches teilweise auf Rollen aufgewickelt ist

Bei den in den Fig. 1 bis 5 gezeigten Markierungen ist eine elektromagnetische Wellen reflektierende erste Schicht mit (2) bezeichnet. Es kann sich dabei um eine dünne Schicht aus z.B. Aluminium handeln. Die erste Schicht (2) kann aber auch eine aus metallischen Clustern gebildete Schicht sein, welche auf einem Träger (1) aufgebracht ist. Bei dem Träger (1) kann es sich um das zu markierende Trägersubstrat handeln. Die inerte Abstandschicht ist mit (3) bezeichnet. Die metallischen Cluster (4) sind zweckmäßigerweise z.B. aus Kupfer hergestellt.

In den Fig. 3 bis 5 ist die zur Weiterverarbeitung des fälschungssicher markierten Trägersubstrats vorgesehene Klebe- oder Laminierschicht mit (6) benannt. Die das charakteristische Farbspektrum erzeugende Änderung des reflektierten Lichts im Vergleich zum einfallenden Licht ist in diesen beiden Fig. mittels des Graustufenverlaufs in einem Pfeil visualisiert.

Bei den in den Fig. 1 und 3 gezeigten Markierungen ist auf der zweiten Schicht (3) eine aus metallischen Clustern hergestellte dritte Schicht (4) aufgebracht. Die zweite Schicht (3) ist dabei auf einer Spiegelschicht (2) aufgebracht. Ferner ist in Fig. 1 und 3 die Spiegelschicht auf einem Trägersubstrat (1) aufgebracht.

In der Fig. 4 wird auf einem Trägersubstrat (1) zuerst die aus metallischen Clustern gebildete dritte Schicht (4), dann die zweite Schicht (3), dann die Spiegelschicht (2) und zuletzt die Klebe- oder Laminierschicht (6) aufgebracht.

Bei den in Fig. 2 und 5 gezeigten Markierungen ist lediglich die optisch transparent ausgebildete zweite Schicht (3) auf der elektromagnetisch reflektierenden ersten Schicht (2) und diese auf einem Trägersubstrat (1) aufgebracht. Die Markierung ist zunächst nicht sichtbar. Die Markierungen sind erst dann sichtbar, wenn sie mit einem Substrat (5) in Kontakt gebracht werden, auf dessen Oberfläche die aus metallischen Clustern gebildete dritte Schicht (4) aufgebracht ist. Es entsteht dann wiederum eine Farbwirkung, die durch das Substrat (5) beobachtbar ist. Das Trägersubstrat (5) ist zweckmäßigerweise aus einem transparentem Material, z.B. aus Kunststoff wie Polyethylenterephthalat, Polycarbonat, Polyurethan, Polyethylen, Polypropylen, Polyacrylat, Polyvinylchlorid, Polyepoxid, hergestellt.

Die Funktion der Markierung ist folgende:

Bei einer Einstrahlung von Licht aus einer Lichtquelle, wie einer Glühlampe, einem Laser, einer Leuchtstoffröhre, einer Halogenlampe, im speziellen einer Xenonlampe, auf eine der in Fig. 1, 3 und 4 gezeigten Markierungen wird dieses Licht an der ersten Schicht (1) reflektiert. Durch eine Wechselwirkung des reflektierten Lichts mit der aus der metallischen Clustern gebildeten dritten Schicht (4) wird ein Teil des eingestrahnten Lichts absorbiert. Das reflektierte Licht weist ein von mehreren Parametern, wie z.B. den optischen Konstanten des Schichtaufbaus, abhängiges, charakteristisches Spektrum auf. Die Markierung erscheint farbig. Die Färbung dient als fälschungssicherer Nachweis

für die Echtheit der Markierung. Der so erhaltene Farbeindruck ist winkelabhängig und kann sowohl mit dem bloßen Auge als auch mit einem im Reflexionsmodus arbeitenden Lesegerät, vorzugsweise ein Spektralphotometer, identifiziert werden. Ein solches Photometer kann beispielsweise die Färbung der Oberflächen aus zwei verschiedenen Winkeln erfassen. Dies geschieht entweder mittels eines Detektors dadurch, dass zwei Lichtquellen verwendet werden, welche entsprechend angeschaltet werden und der Detektor entsprechend verkippt wird, oder dadurch dass zwei Photometer die aus zwei verschiedenen Winkeln beleuchtete Probe aus den beiden entsprechenden Winkeln vermessen.

Hinsichtlich der für die Erzeugung der Wechselwirkungen einzuhaltenden Parameter wird auf die US 5,611,998, die WO 98/48275 sowie die WO 99/47702 und WO 02/18155 verwiesen, deren Offenbarungsgehalt hiermit einbezogen wird.

Die erfindungsgemäß hergestellten beschichteten Trägermaterialien können als Sicherheitsmerkmale in Datenträgern, Wertdokumenten, Labels, Etiketten, Siegeln, in Verpackungen, Textilien und dergleichen verwendet werden.

Beispiele:**Beispiel 1:****Herstellung der Clusterschicht mittels nasschemischer Verfahren:****a) Synthese von 14 nm Gold Clustern**

100 ml aqua dest werden in einem 250 ml Kolben zum Sieden erhitzt. Unter starkem Rühren werden zuerst 4 ml 1% triNatriumCitrat in aqua dest und dann 1 ml 1% TetraChloroGoldsäure in aqua dest zugegeben. Innerhalb von 5 min verändert sich die Farbe des Reaktionsansatzes von nahezu farblos über Dunkelviolet zu Kirsch-Rot. Danach wird die Wärmezufuhr unterbunden und der Ansatz ca. 10 min weiter gerührt. Die Analyse des resultierenden Sols mit dem Transmissionselektronenmikroskop zeigt sphärische Partikel eines mittleren Durchmessers von 14 nm. Die Größenverteilung der Cluster ist eng ($cv < 20\%$). Das Wellenlängen-Maximum der optischen Absorption liegt bei 518 nm.

b) Derivatisierung der Gold Cluster:

Zu 100 ml Gold Sol entsprechend der obigen Synthese wird unter starkem Rühren 1 ml einer 1%igen Lösung von BSA (Bovines Serum Albumin) in aqua dest gegeben. Die Lösung verfärbt sich leicht von Kirsch-Rot in ein dunkleres Rot. Das Maximum der optischen Absorption bleibt erhalten. Die Absorption im Wellenlängenbereich von 550 nm und höher nimmt zu. Im Transmissionselektronenmikroskop sind definierte Abstände zwischen den Partikeln erkennbar.

c) Anbindung der Gold Cluster auf einer Oberfläche aus Nitrocellulose:

Das Sol (nahezu pH neutral, kaum Salz) wird durch Zugabe von 5 ml 1M Natrium-Carbonat-Lösung (pH 9,6) umgepuffert. Nur ausreichend geschützte Cluster bleiben in Lösung und präzipitieren nicht. Das Sol kann durch Zentrifugation aufkonzentriert werden oder bindet direkt nach Aufbringung an die mit Nitrocellulose beschichtete Oberfläche. Bei geeigneter Wahl der

Nitrocellulose- Schichtdicke bilden sich nach Abtrocknen des überschüssigen Wassers starke Oberflächenfärbungen aus.

Beispiel 2:

Herstellung der Clusterschicht mittels drucktechnischer Verfahren

Dem Sol werden nach Aufkonzentrierung um einen Faktor 10 geringe Mengen (z.B. 5%) eines neutralen Polymers (z.B. PVA) beigemischt. Dadurch wird ein Verdrucken mit herkömmlichen Tiefdruckzylindern möglich. Die Kolloide trocknen zufällig orientiert mit dem Polymer in einer sehr dünnen Schicht ein. Es werden wie in Beispiel 1c) charakteristische Farben beobachtet.

Beispiel 3:

Herstellung der Clusterschicht mittels eines vakuumtechnischen Verfahrens

Unter Hochvakuumbedingungen (Basisdruck $p < 1 \times 10^{-3}$ mbar) wird auf ein bahnförmiges Trägersubstrat, das bereits mit einer Spiegelschicht und einer Nitrocelluloseschicht als transparente Abstandsschicht versehen ist, eine Cu-Schicht mit einer Dicke von 4 nm aufgesputtert.

Das Sputtern erfolgt mittels einer Magnetron-Plasma-Quelle mit einer Leistung von 20 W/cm^2 bei 25°C unter Verwendung von Ar mit einem Partialdruck von 5×10^{-3} mbar als Prozessgas. Die Geschwindigkeit der Bahn beträgt $0,5 \text{ m/s}$.

Unter diesen Bedingungen zeigt die Cu-Schicht ein ausgeprägtes Inselwachstum. Die Inseln mit einem mittleren Durchmesser von wenigen nm entsprechen den Clustern im nasschemischen Verfahren.

Es werden deutlich andere charakteristische Farbspektren beobachtet.

Patentansprüche:

- 1) Verfahren zur Herstellung von fälschungssicheren Identifikationsmerkmalen bestehend aus jeweils mindestens einer elektromagnetische Wellen reflektierenden Schicht, einer Abstandsschicht und einer Schicht gebildet von metallischen Clustern, wobei auf ein Trägersubstrat eine partielle oder vollflächige elektromagnetische Wellen reflektierende Schicht und anschließend eine oder mehrere partielle und/oder vollflächige polymere Schichten definierter Dicke aufgebracht werden, worauf auf die Abstandsschicht eine Schicht gebildet aus metallischen Clustern, die mittels eines vakuumtechnischen Verfahrens oder aus lösungsmittelbasierten Systemen hergestellt wird, aufgebracht wird.
- 2) Verfahren zur Herstellung von fälschungssicheren Identifikationsmerkmalen bestehend aus jeweils mindestens einer elektromagnetische Wellen reflektierenden Schicht, einer Abstandsschicht und einer Schicht gebildet von metallischen Clustern, wobei auf ein Trägersubstrat eine Schicht gebildet aus metallischen Clustern, die mittels eines vakuumtechnischen Verfahrens oder aus lösungsmittelbasierten Systemen hergestellt wird und anschließend eine oder mehrere partielle und/oder vollflächige polymere Schichten definierter Dicke aufgebracht werden, worauf eine partielle oder vollflächige elektromagnetische Wellen reflektierende Schicht auf die Abstandsschicht, aufgebracht wird.
- 3) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass auf ein erstes Trägersubstrat eine elektromagnetische Wellen reflektierende Schicht und anschließend eine polymere Abstandsschicht aufgebracht wird und auf ein zweites Trägersubstrat eine Clusterschicht, wobei erst durch Verbindung der beiden so beschichteten

Trägersubstrate das fälschungssichere Identifikationsmerkmal entsteht, bzw. nachgewiesen werden kann

- 4) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass auf die Clusterschicht eine Schutzschicht aufgebracht wird.
- 5) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht, auf die die Abstandsschicht aufgebracht wird, durch Behandlung mit oxidierenden Flüssigkeiten oder durch einen PVD- oder CVD-Prozess modifiziert ist.
- 6) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die polymere Abstandsschicht durch Entnetzungeffekte strukturiert ist.
- 7) Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Entnetzungsstrukturen der strukturierten polymeren Abstandsschicht mittels Fingerprint-Algorithmen in eindeutige Codes übergeführt sind.
- 8) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die polymere Abstandsschicht durch Behandlung mit Na-Hypochlorit, durch einen PVD- oder CVD-Prozess modifiziert ist.
- 9) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die polymere Abstandsschicht einen Chromophor enthält.
- 10) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die metallische Clusterschicht durch Sputtern oder Verdampfen abgeschieden wird.

- 11) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die metallische Clusterschicht durch Magnetron-Elektronenstrahl- oder Ionenstrahlverfahren abgeschieden wird.
- 12) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die metallische Clusterschicht mittels eines nasschemischen Verfahrens oder mittels eines drucktechnischen Verfahrens abgeschieden wird.
- 13) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das auf dem oder den Trägersubstraten weitere funktionelle und/oder dekorative Schichten vorhanden sind.
- 14) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das oder die Trägersubstrate mit einem Heißsiegellack versehen sind.
- 15) Sicherheitsmerkmale hergestellt nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 – 14.
- 16) Verwendung der Sicherheitsmerkmale gemäß Anspruch 15 in Datenträgern, Werdokumenten, Verpackungen, Labels, Etiketten, Siegeln und dergleichen.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.